

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-323068

(P2001-323068A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターミナル\* (参考)

C 0 8 G 77/04

C 0 8 G 77/04

4 J 0 3 5

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-373333(P2000-373333)

(22) 出願日 平成12年12月7日 (2000. 12. 7)

(31) 優先権主張番号 00-26323

(32) 優先日 平成12年5月17日 (2000. 5. 17)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 598174989

コリア クンホ ペトロケミカル カンパ  
ニー リミテッド

大韓民国 ソウル チョンノグ セオリ  
ンードン 70

(71) 出願人 398043850

コリア リサーチ インスティテュート  
オブ ケミカル テクノロジー  
大韓民国, テジョン, 305-606, ユーソン  
ーク, ジャンードン, 100

(74) 代理人 100106002

弁理士 正林 真之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲンで置換された多価反応性ポリシロキサン化合物及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 陰イオン重合反応のときに添加されて1当量以上の重合体と反応する、新規なハロゲンまたはアルキル基で置換された反応性ポリシロキサンを提供する。

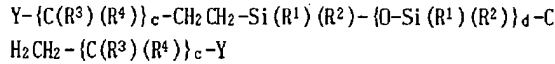
【解決手段】 分子量400~100,000で、以下の化学式1で示されるハロゲンで置換された多価反応性ポリシロキサン化合物。

【化学式1】  $Y-\{C(R^3)(R^4)\}_c-CH_2CH_2-Si(R^1)(R^2)-\{O-Si(R^1)(R^2)\}_d-CH_2CH_2-\{C(R^3)(R^4)\}_e-Y$  前記式において、Yは  $(X)_a(R)_bSi$  または  $(X)_a(R)_bC$  または  $(X)_e(R^1)_f-Bz-C(R^6)_i(X)_j$  である。ここで、Xはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素のようなハロゲンであり、Rは水素、メチル基、エチル基またはプロピル基などを含む炭素原子数20以下の低級アルキル基であり、Bzはベンゼン環である。R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、Rと同一であるか、ハロゲンで置換されたアルキル基またはハロゲンで置換されたシラン基であり、R<sup>2</sup>は、XまたはR<sup>1</sup>と同一であるか、 $(X)_g(R^3)_hC-\{C(R^3)(R^4)\}_c$  である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量400~100,000で、以下の化学式1で示されるハロゲンで置換された多価反応性ポリシロキサン化合物。

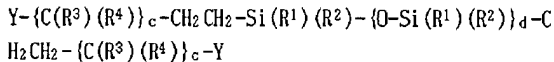
## 【化1】【化学式1】



前記式において、Yは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Siまたは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Cまたは(X)<sub>e</sub>(R<sup>1</sup>)<sub>f</sub>-Bz-C(R<sup>5</sup>)<sub>i</sub>(X)<sub>j</sub>である。ここで、Xはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素のようなハロゲンであり、Rは水素、メチル基、エチル基またはプロピル基などを含む炭素原子数20以下の低級アルキル基であり、Bzはベンゼン環である。R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、Rと同一であるか、ハロゲンで置換されたアルキル基またはハロゲンで置換されたシラン基であり、R<sup>2</sup>は、XまたはR<sup>1</sup>と同一であるか、(X)<sub>g</sub>(R<sup>3</sup>)<sub>h</sub>C- $\{C(R^3)(R^4)\}_c$ である。aは1~3で、bは0~2で、a+b=3であり、cは1~1000で、dは1~50000で、eとfはそれぞれ0~4で、e+f=4であり、gとhはそれぞれ0~3で、g+h=3であり、iとjはそれぞれ0~3で、i+j=3である。

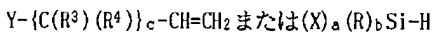
【請求項2】 以下の化学式2で示されるハロゲンで置換された不飽和化合物またはハロゲンで置換されたシリコン化合物と、以下の化学式3で示される水素-ケイ素基をもつ化合物または末端ビニル基をもつ化合物と、を反応させることにより、以下の化学式1で示される反応性ポリシロキサン化合物を製造する方法。

## 【化2】【化学式1】



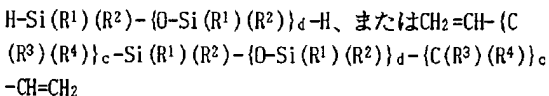
前記式において、Yは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Siまたは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Cまたは(X)<sub>e</sub>(R<sup>1</sup>)<sub>f</sub>-Bz-C(R<sup>5</sup>)<sub>i</sub>(X)<sub>j</sub>である。ここで、Xはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素のようなハロゲンであり、Rは水素、メチル基、エチル基またはプロピル基などを含む炭素原子数20以下の低級アルキル基であり、Bzはベンゼン環である。R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、Rと同一であるか、ハロゲンで置換されたアルキル基またはハロゲンで置換されたシラン基であり、R<sup>2</sup>は、XまたはR<sup>1</sup>と同一であるか、(X)<sub>g</sub>(R<sup>3</sup>)<sub>h</sub>C- $\{C(R^3)(R^4)\}_c$ である。aは1~3で、bは0~2で、a+b=3であり、cは1~1000で、dは1~50000で、eとfはそれぞれ0~4で、e+f=4であり、gとhはそれぞれ0~3で、g+h=3であり、iとjはそれぞれ0~3で、i+j=3である。

## 【化3】【化学式2】



前記式において、Y、X、R、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、a~cは前記化学式1で定義したものと同一のものである。

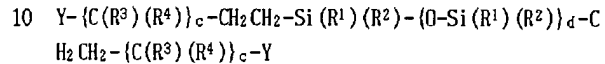
## 【化4】【化学式3】



前記式において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、c、dは前記化学式1で定義したものと同一のものである。

【請求項3】 化学式1で示される反応性ポリシロキサン化合物をジエン共重合体のリビング重合体と反応させて製造される重合体であって、数平均分子量1,000~5,000,000で、ポリシロキサンユニット当たり2当量以上のジエン共重合体を含有するポリシロキサンで置換された重合体。

## 【化5】【化学式1】



前記式において、Yは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Siまたは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Cまたは(X)<sub>e</sub>(R<sup>1</sup>)<sub>f</sub>-Bz-C(R<sup>5</sup>)<sub>i</sub>(X)<sub>j</sub>である。ここで、Xはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素のようなハロゲンであり、Rは水素、メチル基、エチル基またはプロピル基などを含む炭素原子数20以下の低級アルキル基であり、Bzはベンゼン環である。R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、Rと同一であるか、ハロゲンで置換されたアルキル基またはハロゲンで置換されたシラン基であり、R<sup>2</sup>は、XまたはR<sup>1</sup>と同一であるか、(X)<sub>g</sub>(R<sup>3</sup>)<sub>h</sub>C- $\{C(R^3)(R^4)\}_c$ である。aは1~3で、bは0~2で、a+b=3であり、cは1~1000で、dは1~50000で、eとfはそれぞれ0~4で、e+f=4であり、gとhはそれぞれ0~3で、g+h=3であり、iとjはそれぞれ0~3で、i+j=3である。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術の分野】本発明は、2個以上のハロゲン原子で置換された多価反応性ポリシロキサン化合物及びその製造方法に係るものであり、詳しくは、多数のハロゲン原子で置換されてリビング重合体のアニオン（リビング重合体陰イオン）との反応性が優れていることにより、アニオン重合反応（陰イオン重合反応）のときに添加されて重合体の耐熱性及び耐摩耗性を向上させることができ、ゴムとの配合の際に一緒に用いられる無機充填材及び補強剤との相溶性を増進させることができると共に、有機シリコンに改質されたエラストマーを提供することができる反応性シロキサン化合物及びこれを製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エラストマー(elastomer)は、合成が容易で、弾性及び機械的特性が優れているため、タイヤ、自動車部品、衝撃吸収材、履物、パッキングなどに多様に使用されており、耐熱性及び強度の向上のため加硫時にシリカ及びガラス繊維などを配合した有機・無機混成素材として開発されてきた。

【0003】その一例として、韓国特許公告第96-008120号公報には、非結晶性ポリスチレン樹脂20~70重量部とゴム変性させたスチレン樹脂80~30重量部とからなるスチレン樹脂100重量部に、ポリシロキサン0.3~1.0重量部とガラス繊維とを添加したスチレン系樹脂組成物が

記載されている。しかし、このようにポリジメチルシロキサンを分散させて製造される有機高分子複合材は、ポリジメチルシロキサンと高分子との間に化学結合がなく相の分離が容易に起こり、無機充填材との相溶性に問題があり複合材の物性を向上させるのに問題がある。

【0004】そこで、無機充填材との混和性を向上させ、シロキサンと高分子との間の相溶性を向上させるため、シロキサン基が高分子に置換された形態のものが研究されてきた。一例としては、韓国特許公開第95-704405号公報に、リビング重合体末端にヘキサメチルクロロトリシロキサンを結合させる方法が記載されている。この場合には、ポリシロキサンと有機高分子との間の相の分離の問題は多少は解決されているが、反応性が低く、ポリシロキサン1当量に対しリビング重合体の末端の一つが結合するような形態であるため、重合体の分子量を増加させることが難しく、シロキサン基による物性向上効果が大きくない。

【0005】このため、反応性が優れたポリシロキサンの開発が必要になってきた。

【0006】末端または側鎖（横枝）に反応性基が置換されたポリシロキサンは、コーティング剤、カップリング剤、粘着剤または接着剤、シランなどに添加されて、コーティング面及び基質との機械的特性を向上させたり、耐熱特性及び相溶性などを向上させる目的で用いられる。

【0007】一例として、米国特許第5,858,468号公報には、不飽和基で置換されたポリシロキサンにSi-H基をもつポリシロキサンが含まれる組成物が紹介されており、この組成物は常温硬化が可能なコーティング組成物の製造に有用なものとして記載されている。

【0008】そして、米国特許第5,373,079号公報には、アルコキシ、酸化アシル、N-メチルベンズアミド、アルキルなどで置換されたポリジメチルシロキサンが記載されており、米国特許第5,340,899号公報では、末端にヒドロキシ基をもつポリシロキサンとビニル基またはメチルアセトアミド基をもつシランの混合物が公知にされている。このような組成物はシロキサンシランとのモジュラー（シロキサンシランのモジュラス）を減少させるのに有用な発明として記載されている。

【0009】米国特許第5,194,553号公報では、「有機官能性末端基に置換されたポリジオルガノシロキサンポリマー(organofunctional-terminated polydiorganosiloxane polymer)」とその共重合体の製造方法が公知にされており、これは5-ヘクセニールにて終了されるポリジメチルシロキサンの製造に有用なものとして記載されている。ここでは、有機官能性クロロシラン末端ブロック剤(organofunctionalchlorosilane end-blocker)を用いて有機官能性末端基に置換されたポリジオルガノシロキサンポリマーを製造する方法と、有機官能性クロロシラン末端ブロック剤及び有機官能性ジクロロシランを用い

て有機官能性末端基に置換されたポリジオルガノシロキサン共重合体を製造する方法とが紹介されている。ここで、有機官能性末端ポリジオルガノシロキサンポリマーの一般式は $R^1_a R^b SiO(R^2 SiO)_x SiR^1_a R^b$ （ここで、Rはアルキル基またはアリール基で、 $R^1$ 、 $R^2$ はアルケニル基またはハロアルキル基であり、 $a+b=3$ である。）で、共重合体の場合の一般式は $R^1_a R^b SiO\{(R^2 SiO)_x\}_y \{(R^2_c R^2_d SiO)_z\}_y SiR^2_c R^2_d$ である。

【0010】反応性シロキサンまたはシランは、重合体の末端またはブロックに置換されて重合体の物性及び特性を向上させるためにも用いられる。一例として、米国特許第4,978,720号には、オレフィン性クロロシラン(olefinic chlorosilane)とオレフィン性ハロゲン化物官能基(olefinic halide functional group)に置換された重合体が記載されており、ここでは、 $\alpha$ -オレフィン系の単量体と共重合させて改質化されたポリオレフィンの製造に應用されている。また、ルーカス(Lucas)は、米国特許第4,599,394号(1986.7.8.出願)と第4,731,411号(1988.5.15.出願)で、末端基がアルコキシ基に置換されたポリシロキサンの製造方法を発表し、このようなポリシロキサンは常温で加硫されるシリコンゴム組成物に應用できることを開示している。上記の反応性ポリシロキサンは、反応基が2個以上置換されると2個以上のリビング重合体と反応することができ、多価置換されたエラストマーを製造し得るようになる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなポリジメチルシロキサンは、貯蔵安定性が低くリビング重合体と反応する前に分解されるか、またはリビング重合体のアニオン(リビング重合体陰イオン)との反応性が非常に低く、多価置換することが困難になる。

【0012】そこで、ポリシロキサン基を含有してリビング重合体のアニオン(リビング重合体陰イオン)との反応が可能な多価性ポリシロキサンの開発が切実に要求されている。

【0013】本発明の目的は、アニオン重合反応(陰イオン重合反応)の際に添加されて1当量以上の重合体と反応する新規のハロゲンまたはアルキル基で置換された反応性ポリシロキサンを提供することにある。

【0014】

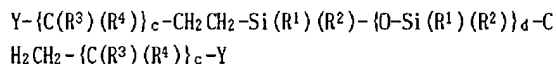
【課題を解決するための手段】上記のような問題点を解決するため、本発明者らは、反応基を含有するポリシロキサンマクロマーを製造する方法を研究し、特に、多価置換が可能なように多数のハロゲンで置換されたポリシロキサンの製造方法を研究したところ、少なくとも二つ以上のハロゲンで置換されたポリシロキサンマクロマーを製造することに成功した。

【0015】上記のような目的を達成するための本発明の反応性シロキサン重合体は、次の化学式1で示され、数平均分子量400~100,000で、2個以上のハロゲンで置

換されてポリシロキサンユニット（ポリシロキサン単位）当たり2個以上の反応性基を含有することを特徴とする。

【0016】

【化6】【化学式1】

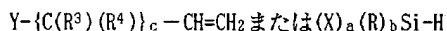


【0017】前記式において、Yは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Siまたは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Cまたは(X)<sub>a</sub>(R<sup>1</sup>)<sub>f</sub>Bz-C(R<sup>5</sup>)<sub>i</sub>(X)<sub>j</sub>であり、Xはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素のようなハロゲン原子である。Rは水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基などを含む炭素原子数20以下の低級アルキル基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はRと同一であるか、ハロゲンで置換されたアルキル基またはハロゲンで置換されたシラン基であり、R<sup>2</sup>はXまたはR<sup>1</sup>と同一であるか、(X)<sub>g</sub>(R<sup>3</sup>)<sub>h</sub>C- $\{C(R^3)(R^4)\}_c$ である。aは1~3で、bは0~2で、a+b=3であり、cは1~1000で、dは1~50000で、eとfはそれぞれ0~4で、e+f=4であり、gとhはそれぞれ0~3で、g+h=3であり、iとjはそれぞれ0~3で、i+j=3であり、Bzはベンゼン環である。

【0018】そして、前記化学式1で示される反応性ポリシロキサン化合物は、以下の化学式2で示されるハロゲン原子（ハロゲン基（ハロゲニル基））で置換されたビニル系化合物（不飽和化合物）またはハロゲン原子（ハロゲン基（ハロゲニル基））で置換されたシリコン化合物と、以下の化学式3で示される水素-ケイ素結合基をもつポリシロキサン（化合物）または末端ビニル基をもつポリシロキサン（化合物）と反応させて製造されることを特徴とする。

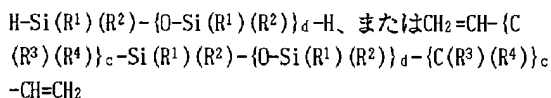
【0019】

【化7】【化学式2】



【0020】

【化8】【化学式3】



【0021】前記化学式2、3において、Y、X、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、a~dは前記化学式1で定義したものと同一のものである。

【0022】また、本発明は、前記化学式1で示される反応性ポリシロキサン化合物をジエン共重合体のリビング重合体と反応させて製造される重合体であって、数平均分子量1,000~5,000,000で、ポリシロキサンユニット（ポリシロキサン単位）当たり2当量以上のジエン共重合体を含有するポリシロキサンで置換された重合体をもその特徴とする。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0024】ポリシロキサンが少なくとも2個以上のハロゲンで置換された前記化学式1で示される反応性ポリシロキサンは、前記化学式2で示される少なくとも1個以上のハロゲンで置換されたビニル化合物またはシリコン化合物と、前記化学式3で示されるシロキサンをシリル化触媒の存在下で反応させて製造する。

【0025】ここで、化学式2で示される化合物の具体的な例としては、トリクロロビニルシラン、トリクロロシラン、ジクロロメチルビニルシラン、クロロジメチルビニルシラン、クロロジメチルシラン、トリメチルシラン、アリルプロマイド、4-トリフロロメチルスチレンなどを挙げることができる。

【0026】また、前記化学式3で示される化合物の具体的な例としては、末端が水素で置換されたポリジメチルシロキサンまたは末端がビニルで置換されたポリジメチルシロキサンなどを挙げることができる。

【0027】これらの化合物は、公知の方法により合成するか、またはアルドリッチ（Aldrich）のような製造会社から市販品として購入することができる。

【0028】ここで、シリル化触媒としては、クロロ白金酸、パラジウム、ロジウム、白金のような遷移金属及び錯化合物を使用することができ、これらもアルドリッチのような製造会社から市販品として購入することができる。

【0029】そして、反応溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの有機溶媒を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0030】シリル化反応温度は-20℃~150℃であるが、好ましくは常温~120℃である。反応は窒素雰囲気下で攪拌することにより行う。反応時間は特に限定されないが、30分~1週間程度が好ましい。

【0031】反応後に減圧下で溶媒を除去し精製すると、前記化学式1で示されるような少なくとも2個以上のハロゲン基で置換されたポリシロキサンが得られる。

【0032】本発明による化学式1で示されるポリシロキサンは、含有されるハロゲン基（ハロゲニル基）がアニオン系リビング重合体（リビング陰イオン重合体）との反応性に優れており、高分子とポリシロキサンとの共有結合を形成するので、ポリシロキサンで改質された重合体の製造に用いることができるようになる。また、ポリシロキサンプロックは、シリカ、カーボンブラック、金属酸化物、金属粉末、ガラス繊維、その他のセラミックなどの無機充填材との相互作用を通じて相溶性を向上させる役割を果たしているため、有機・無機ハイブリッド複合材に用いることができるようになる。

【0033】特に、本発明のポリシロキサンは、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトニトリル、スルフォナール、プロピレンカルボネート、アセトンなどのような一般の有機溶媒によく溶解、陰イオンは開始剤により生成したリビング重合体イオンとの反応性が優れている。

ここで、重合体イオンは、不飽和基をもつ芳香族または脂肪族ジエンを単量体とする反応生成物であるかまたはポリシロキサン、シクロシロキサンなどである。

【0034】従って、本発明により提供されるポリシロキサン及びこれを含むエラストマー組成物を通じて改質された重合体を製造することができるので、これを導電性ゴム、タイヤ、接着剤、粘着剤、コーティング溶液、シーラント、塗料などの多様な用途の組成物に応用することができる。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳しく説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

【0036】【実施例1：両末端がトリクロロシランで置換されたポリシロキサンの製造方法】窒素雰囲気下で公知の方法により製造された末端が水素で置換されたポリシロキサン  $[H-(Si(Me)_2-O)_{13}Si(Me)_2-H]$  25gをトルエン150mlに溶解させた。ここにシリル化触媒として白金(0)1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯化合物(in xylene:キシレン中)0.1mlとトリクロロビニルシラン7.6mlとを入れた後、24時間60℃で攪拌した。

【0037】反応終了後に反応物から溶媒を除去した後、アルゴン雰囲気下で生成物をn-ヘキサンに溶解させチャコール（活性炭）を通過させた。n-ヘキサンと残存するトリクロロビニルシランを減圧下で除去して、両末端がトリクロロシランで置換されたポリシロキサン  $[Cl_3SiCH_2CH_2-(Si(Me)_2-O)_{13}Si(Me)_2-CH_2CH_2SiCl_3]$  を得た（収率95%）。

【0038】 $^1H-NMR(ppm)$  : 0.01~0.2, 0.4, 1.2  
 $IR(cm^{-1})$  : 1030~1090(Si-O-Si), 1260(Si-CH<sub>2</sub>), 802(Si-Cl)

【0039】【実施例2：両末端がトリクロロシランで置換されたポリシロキサンの製造方法】窒素雰囲気下で公知の方法により製造された末端がビニル基で置換されたポリシロキサン  $[CH_2=CH-(Si(Me)_2-O)_{13}Si(Me)_2-CH=CH_2]$  25gをトルエン150mlに溶解させた。ここにシリル化触媒として白金(0)1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯化合物0.1mlとトリクロロシラン7.6mlとを入れた後、24時間60℃で攪拌した。

【0040】反応終了後に反応物から溶媒を除去した後、アルゴン雰囲気下で生成物をn-ヘキサンに溶解させチャコール（活性炭）を通過させた。n-ヘキサンと残存するトリクロロビニルシランを減圧下で除去して、両末端がトリクロロシランで置換されたポリシロキサン  $[Cl_3SiCH_2CH_2-(Si(Me)_2-O)_{13}Si(Me)_2-CH_2CH_2SiCl_3]$  を得た（収率95%）。

【0041】 $^1H-NMR(ppm)$  : 0.01~0.2, 0.4, 1.2  
 $IR(cm^{-1})$  : 1030~1090(Si-O-Si), 1260(Si-CH<sub>2</sub>), 802(Si-Cl)

【0042】【実施例3：両末端がトリクロロシランで置換されたポリシロキサンの製造方法】以下の表1に示すように、前記実施例1で用いたポリシロキサン  $[H-(Si(Me)_2-O)_{13}Si(Me)_2-H]$  の代わりにポリシロキサン  $[H-(Si(Me)_2-O)_7Si(Me)_2-H]$  12gを用いて、同一の方法により反応させて、両末端がトリクロロシランで置換されたポリシロキサン  $[Cl_3SiCH_2CH_2-(Si(Me)_2-O)_7Si(Me)_2-CH_2CH_2SiCl_3]$  を得た（収率95%）。

【0043】 $^1H-NMR(ppm)$  : 0.01~0.2, 0.4, 1.2  
 $IR(cm^{-1})$  : 1030~1090(Si-O-Si), 1260(Si-CH<sub>2</sub>), 802(Si-Cl)

【0044】【実施例4：両末端がジクロロメチルシランで置換されたポリシロキサンの製造方法】以下の表1に示すように、前記実施例1で用いたトリクロロビニルシランまたはトリクロロシランの代わりにジクロロメチルビニルシランまたはジクロロメチルシランを用いて、同一の方法により反応させて、両末端がジクロロメチルシランで置換されたポリシロキサン  $[CH_3Cl_2SiCH_2CH_2-(Si(Me)_2-O)_7Si(Me)_2-CH_2CH_2SiCl_2CH_3]$  を得た。

【0045】 $IR(cm^{-1})$  : 1030~1090(Si-O-Si), 1260(Si-CH<sub>2</sub>), 802(Si-Cl)

【0046】【実施例5及び6：両末端がブロムアルキルまたはフルオロフェニル基で置換されたポリシロキサンの製造方法】以下の表1に示すように、末端が水素で置換されたポリシロキサンとアリルブロマイドまたは4-トリフルオロメチルスチレンとを反応させて精製し、両末端がブロムアルキルまたはフルオロフェニル基で置換されたポリシロキサンを収率90%以上で製造した。

【0047】

【表1】

実施例	【化学式3】の化合物 (単位: g)	【化学式2】の化合物 (単位: g)	溶媒	反応温度 (°C)	時間 (時)	収率 (g)
3	H-[Si(Me) <sub>2</sub> -O] <sub>5</sub> Si (Me) <sub>2</sub> -H (12)	トリクロロビニル シラン(7.3)	トルエン	60	12	16
4	H-[Si(Me) <sub>2</sub> -O] <sub>15</sub> Si (Me) <sub>2</sub> -H (1.02)	ジクロロメチルビ ニルシラン (0.42)	ベンゼン	60	6	1.2
5	H-[Si(Me) <sub>2</sub> -O] <sub>20</sub> Si (Me) <sub>2</sub> -H (15.4)	アリルブロマイド (3.6)	ベンゼン	40	24	17
6	H-[Si(Me) <sub>2</sub> -O] <sub>15</sub> Si (Me) <sub>2</sub> -H (5.12)	4-トリフルオロメ チルスチレン (3.4)	トルエン	還流	12	7

【0048】【実施例7:ポリシロキサン末端が4個以上のポリスチレンブタジエン重合体で置換されたポリスチレン-ブタジエン-ポリシロキサンの製造】10リットルのオートクレーブ反応器の中にシクロヘキサン5000gを入れ、テトラヒドロフラン100g、スチレンモノマー200g及びブタジエンモノマー800gを入れた後、n-ブチルリチウム10mmolを添加して1時間重合させ、前記実施例1で得たポリシロキサン化合物1.4gを添加して高分子の末端にカップリングさせた。10分経過した後メタノール溶液(1モルシクロヘキサン溶液)5mlを加えて高分子の活性部位を完全に消滅させた。

【0049】その結果、最終的に、結合スチレン含有率20%、ブタジエンユニット(ブタジエン単位)の1,2-ビニル結合含有率57%、カップリング数(C/N)4.5で、数平均分子量約310,000のポリシロキサン-ブタジエンランダム共重合体を得た。

【0050】【実施例8:ポリシロキサン末端が4個以上のポリスチレンブタジエン重合体で置換されたポリスチレン-ブタジエン-ポリシロキサンの製造】10リットルのオートクレーブ反応器の中にシクロヘキサン5000gを入れ、テトラヒドロフラン100g、スチレンモノマー200g及びブタジエンモノマー800gを入れた後、n-ブチルリチウム10mmolを添加して1時間重合させ、前記実施例3で得たポリシロキサン化合物0.9gを添加して高分子の末端にカップリングさせた。10分経過した後メタノール溶液(1モルシクロヘキサン溶液)5mlを加えて高分子の活性部位を完全に消滅させた。

【0060】その結果、最終的に、結合スチレン含有率20%、ブタジエンユニット(ブタジエン単位)の1,2-ビニル結合含有率57%、カップリング数(C/N)4.4で、数平均分子量約300,000のポリシロキサン-ブタジエンランダム共重合体を得た。

【0070】【実施例9:ポリシロキサン末端が4個のポリスチレンブタジエン重合体で置換されたポリスチレン-ブタジエン-ポリシロキサンの製造】10リットルのオートクレーブ反応器の中にシクロヘキサン5000gを入

\*れ、テトラヒドロフラン100g、スチレンモノマー200g及びブタジエンモノマー800gを入れた後、n-ブチルリチウム10mmolを添加して1時間重合させ、前記実施例4で得たポリシロキサン化合物1.3gを添加して高分子の末端にカップリングさせた。10分経過した後メタノール溶液(1モルシクロヘキサン溶液)5mlを加えて高分子の活性部位を完全に消滅させた。

【0071】その結果、最終的に、結合スチレン含有率20%、ブタジエンユニット(ブタジエン単位)の1,2-ビニル結合含有率57%、カップリング数(C/N)4で、数平均分子量約280,000のポリシロキサン-ブタジエンランダム共重合体を得た。

【0072】【実施例10:ポリシロキサン末端が2個のポリスチレンブタジエン重合体で置換されたポリスチレン-ブタジエン-ポリシロキサンの製造】10リットルのオートクレーブ反応器の中にシクロヘキサン5000gを入れ、テトラヒドロフラン100g、スチレンモノマー200g及びブタジエンモノマー800gを入れた後、n-ブチルリチウム100mmolを添加して1時間重合させ、前記実施例5で得たポリシロキサン化合物5.4gを添加して高分子の末端にカップリングさせた。10分経過した後メタノール溶液(1モルシクロヘキサン溶液)5mlを加えて高分子の活性部位を完全に消滅させた。

【0073】その結果、最終的に、結合スチレン含有率20%、ブタジエンユニット(ブタジエン単位)の1,2-ビニル結合含有率57%、カップリング数(C/N)2で、数平均分子量約160,000のポリシロキサン-ブタジエンランダム共重合体を得た。

【0074】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る多価のハロゲンで置換されたポリシロキサンは、有機溶媒に対する溶解度が高く、リビング重合体イオンとの反応性が高く、適切な活性の離脱基を含むことにより、アニオン重合反応(陰イオン重合反応)の際にリビング状態の重合体溶液に添加すれば、穏和な反応条件で多価置換反応に関与して一定の単量体の反復単位(ユニット)で構

成された高分子の末端または側鎖に第3の官能基を導入することができるだけでなく、高分子に有機・無機の官

能基が接触している混成高分子を製造し得るという効果がある。

# 【手続補正書】

【提出日】平成13年5月11日(2001.5.11)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量400~100,000で、以下の化学式1で示されるハロゲンで置換された多価反応性ポリシロキサン化合物。

【化1】【化学式1】

$Y-\{C(R^3)(R^4)\}_c-CH_2CH_2-Si(R^1)(R^2)-\{O-Si(R^1)(R^2)\}_d-C$   
 $H_2CH_2-\{C(R^3)(R^4)\}_c-Y$

前記式において、Yは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Siまたは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Cまたは(X)<sub>e</sub>(R<sup>1</sup>)<sub>f</sub>-Bz-C(R<sup>5</sup>)<sub>i</sub>(X)<sub>j</sub>である。ここで、Xはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素のようなハロゲンであり、Rは水素、メチル基、エチル基またはプロピル基などを含む炭素原子数20以下の低級アルキル基であり、Bzはベンゼン環である。R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、Rと同一であるか、ハロゲンで置換されたアルキル基またはハロゲンで置換されたシラン基であり、R<sup>2</sup>は、XまたはR<sup>1</sup>と同一であるか、(X)<sub>e</sub>(R<sup>3</sup>)<sub>h</sub>C- $\{C(R^3)(R^4)\}_c$ である。aは1~3で、bは0~2で、a+b=3であり、cは0~1000で、dは1~50000で、eとfはそれぞれ0~4で、e+f=4であり、gとhはそれぞれ0~3で、g+h=3であり、iとjはそれぞれ0~3で、i+j=3である。

【請求項2】 以下の化学式2で示されるハロゲンで置換された不飽和化合物またはハロゲンで置換されたシリコン化合物と、以下の化学式3で示される水素-ケイ素基をもつ化合物または末端ビニル基をもつ化合物と、を反応させることにより、以下の化学式1で示される反応性ポリシロキサン化合物を製造する方法。

【化2】【化学式1】

$Y-\{C(R^3)(R^4)\}_c-CH_2CH_2-Si(R^1)(R^2)-\{O-Si(R^1)(R^2)\}_d-C$   
 $H_2CH_2-\{C(R^3)(R^4)\}_c-Y$

前記式において、Yは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Siまたは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Cまたは(X)<sub>e</sub>(R<sup>1</sup>)<sub>f</sub>-Bz-C(R<sup>5</sup>)<sub>i</sub>(X)<sub>j</sub>である。ここで、Xはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素のようなハロゲンであり、Rは水素、メチル基、エチル基またはプロピル基などを含む炭素原子数20以下の低級アルキル基であり、Bzはベンゼン環である。R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、Rと同一であるか、ハロゲンで置換されたアルキル基またはハロゲンで置換されたシラン基であり、R<sup>2</sup>は、XまたはR<sup>1</sup>と同一であるか、(X)<sub>e</sub>(R<sup>3</sup>)<sub>h</sub>C- $\{C(R^3)(R^4)\}_c$ である。aは1~3で、b

は0~2で、a+b=3であり、cは0~1000で、dは1~50000で、eとfはそれぞれ0~4で、e+f=4であり、gとhはそれぞれ0~3で、g+h=3であり、iとjはそれぞれ0~3で、i+j=3である。

【化3】【化学式2】

$Y-\{C(R^3)(R^4)\}_c-CH=CH_2$ または(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Si-H

前記式において、Y、X、R、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、a~cは前記化学式1で定義したものと同一のものである。

【化4】【化学式3】

$H-Si(R^1)(R^2)-\{O-Si(R^1)(R^2)\}_d-H$ 、または $CH_2=CH-\{C(R^3)(R^4)\}_c-Si(R^1)(R^2)-\{O-Si(R^1)(R^2)\}_d-\{C(R^3)(R^4)\}_c-CH=CH_2$

前記式において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、c、dは前記化学式1で定義したものと同一のものである。

【請求項3】 化学式1で示される反応性ポリシロキサン化合物をジエン共重合体のリビング重合体と反応させて製造される重合体であって、数平均分子量1,000~5,000,000で、ポリシロキサンユニット当たり2当量以上のジエン共重合体を含有するポリシロキサンで置換された重合体。

【化5】【化学式1】

$Y-\{C(R^3)(R^4)\}_c-CH_2CH_2-Si(R^1)(R^2)-\{O-Si(R^1)(R^2)\}_d-C$   
 $H_2CH_2-\{C(R^3)(R^4)\}_c-Y$

前記式において、Yは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Siまたは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Cまたは(X)<sub>e</sub>(R<sup>1</sup>)<sub>f</sub>-Bz-C(R<sup>5</sup>)<sub>i</sub>(X)<sub>j</sub>である。ここで、Xはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素のようなハロゲンであり、Rは水素、メチル基、エチル基またはプロピル基などを含む炭素原子数20以下の低級アルキル基であり、Bzはベンゼン環である。R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、Rと同一であるか、ハロゲンで置換されたアルキル基またはハロゲンで置換されたシラン基であり、R<sup>2</sup>は、XまたはR<sup>1</sup>と同一であるか、(X)<sub>e</sub>(R<sup>3</sup>)<sub>h</sub>C- $\{C(R^3)(R^4)\}_c$ である。aは1~3で、bは0~2で、a+b=3であり、cは0~1000で、dは1~50000で、eとfはそれぞれ0~4で、e+f=4であり、gとhはそれぞれ0~3で、g+h=3であり、iとjはそれぞれ0~3で、i+j=3である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】前記式において、Yは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Siまたは(X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Cまたは(X)<sub>e</sub>(R<sup>1</sup>)<sub>f</sub>-Bz-C(R<sup>5</sup>)<sub>i</sub>(X)<sub>j</sub>であり、Xはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素のようなハロゲン原子である。Rは水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル

基などを含む炭素原子数20以下の低級アルキル基であり、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ はRと同一であるか、ハロゲンで置換されたアルキル基またはハロゲンで置換されたシラン基であり、 $R^2$ はXまたは $R^1$ と同一であるか、 $(X)_g(R^3)_hC-\{C(R^3)(R^4)\}_c$ である。 $a$ は1～3で、 $b$ は0～2で、 $a+b=3$

であり、 $c$ は0～1000で、 $d$ は1～50000で、 $e$ と $f$ はそれぞれ0～4で、 $e+f=4$ であり、 $g$ と $h$ はそれぞれ0～3で、 $g+h=3$ であり、 $i$ と $j$ はそれぞれ0～3で、 $i+j=3$ であり、 $Bz$ はベンゼン環である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 コ ユンフーン  
大韓民国 タエジョンシ ユスング  
ジュンミンドン セジョンアパート  
103-1003

(72)発明者 キム エウンキョン  
大韓民国 タエジョンシ ユスング  
シンスンドン ダエリムデューレアパー  
ト 101-702

(72)発明者 チョウ ヒョンスク  
大韓民国 タエジョンシ ユスング  
シンスンドン ダエリムデューレアパー  
ト 101-907

Fターム(参考) 4J035 BA01 CA13U CA15M CA15I  
FB01 LA04 LB20



[Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)  
[First Hit](#)

☐ [Generate Collection](#)

L18: Entry 1 of 1

File: DWPI

May 20, 2003

DERWENT-ACC-NO: 2002-247103  
DERWENT-WEEK: 200336  
COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Multi-valent reactive polysiloxane compound for use as compatibility-improving agent during anionic polymerization of elastomers for tire, has specific molecular weight, and is substituted with halogen

INVENTOR: CHO, H S; KIM, E G ; KO, Y H ; KOH, Y H ; CHO, H ; KIM, E ; KO, Y

PRIORITY-DATA: 2000KR-0026323 (May 17, 2000)

[Search Selected](#)

[Search ALL](#)

[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">US 6566480 B2</a>	May 20, 2003		000	C08G077/24
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 2001323068 A</a>	November 20, 2001		008	C08G077/04
<input type="checkbox"/> <a href="#">US 20020002264 A1</a>	January 3, 2002		000	C08G077/24
<input type="checkbox"/> <a href="#">KR 2001104953 A</a>	November 28, 2001		000	C08G077/04
<input type="checkbox"/> <a href="#">KR 332466 B</a>	April 13, 2002		000	C08G077/04

INT-CL (IPC): [C08 G 77/04](#); [C08 G 77/24](#)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001323068A  
BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A multi-valent reactive polysiloxane compound (I) has molecular weight of 400-100000, and is substituted with halogen.

DETAILED DESCRIPTION - A multi-valent reactive polysiloxane compound (I) has molecular weight of 400-100000, and is substituted with halogen.

Y = (X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>Si or (X)<sub>a</sub>(R)<sub>b</sub>C or (X)<sub>e</sub>(R<sub>1</sub>)<sub>f</sub>-Bz-C(R<sub>5</sub>)<sub>i</sub>(X)<sub>j</sub>;

X = halogen like fluorine, chlorine, bromine or iodine;

R = hydrogen or lower alkyl group having 20C or less such as methyl group, ethyl group, propyl group;

Bz = benzene ring;

R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>-R<sub>5</sub> = same as R or silane group substituted with alkyl group or halogen;

R<sub>2</sub> = same as R<sub>1</sub> or (X)<sub>g</sub>(R<sub>3</sub>)<sub>h</sub>C-(C(R<sub>3</sub>)(R<sub>4</sub>))<sub>c</sub>;